

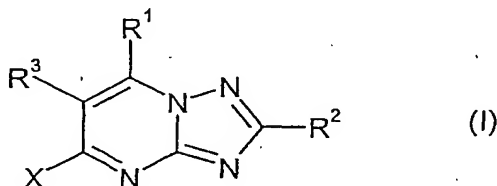
- 1AP20 Rec'd PCT/PTO 14 DEC 2005

Triazolopyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Triazolopyrimidine, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Die Erfindung betrifft außerdem neue Zwischenprodukte sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Triazolopyrimidine fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 99-41 255, WO 02-02 563, JP-A 2002-308 878, WO 03-04 465 und WO 03-08 417). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Triazolopyrimidine der Formel



10

in welcher

- 15  $R^1$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl steht,
- $R^2$  für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- $R^3$  für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und
- 20  $X$  für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht,

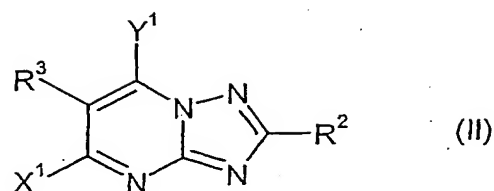
gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Triazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem man

- 25 (a) Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -



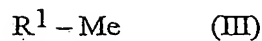
in welcher

$R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

$X^1$  für Halogen steht und

5  $Y^1$  für Halogen steht,

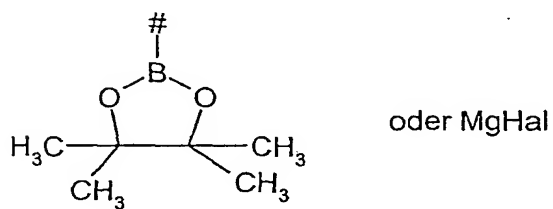
mit Metallverbindungen der Formel



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und

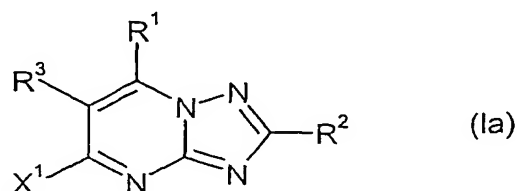
10 Me für Lithium, Dihydroxyboranyl oder einen Rest der Formel



steht, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines  
 15 Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und gegebenenfalls  
 die so erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $X^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

$R^4$  für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

10  $Me^1$  für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

β) mit Grignard-Verbindungen der Formel



15 in welcher

$R^5$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

$Hal^1$  für Chlor oder Brom steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die Triazolopyrimidine der Formel (I) sehr gut zur  
20 Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke fungizide Wirksamkeit und lassen sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwenden.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine der Formel (I) eine  
wesentlich bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten  
25 Stoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, wie R- und S-Isomeren oder Atropisomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen.

- 5 Sowohl die reinen Stereoisomeren als auch beliebige Gemische dieser Isomeren sind Gegenstand dieser Erfindung, auch wenn hier im allgemeinen nur von den Verbindungen der Formel (I) die Rede ist.

- Je nach Art der oben definierten Substituenten weisen die Verbindungen der Formel (I) saure oder basische Eigenschaften auf und können Salze bilden. Tragen die Verbindungen der Formel (I)
- 10 Hydroxy, Carboxy oder andere, saure Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Basen zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylresten sowie Mono-, Di- und Trialkanolamine von (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanolen.
- 15 Tragen die Verbindungen der Formel (I) Amino, Alkylamino oder andere, basische Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Säuren zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salz, Schwefel- und Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure oder Oxalsäure, und saure Salze, wie NaHSO<sub>4</sub> und KHSO<sub>4</sub>. Die so erhältlichen Salze weisen ebenfalls fungizide und mikrobizide Eigenschaften auf.
- 20 Gegenstand der Erfindung sind auch die aus Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung mit basischen bzw. sauren Verbindungen gebildeten salzartigen Derivate sowie die nach üblichen Oxygenierungsmethoden herstellbaren N-Oxide.

- Heterocyclyl steht im vorliegenden Fall für gesättigte oder ungesättigte aromatische oder nicht-aromatische, ringförmige Verbindungen mit 3 bis 8 Ringgliedern, in denen mindestens ein Ring-
- 25 glied ein Heteroatom ist, also ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom darstellt. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, so können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, so stehen diese nicht direkt benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein
- 30 polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische oder nicht-aromatische Ringsysteme.

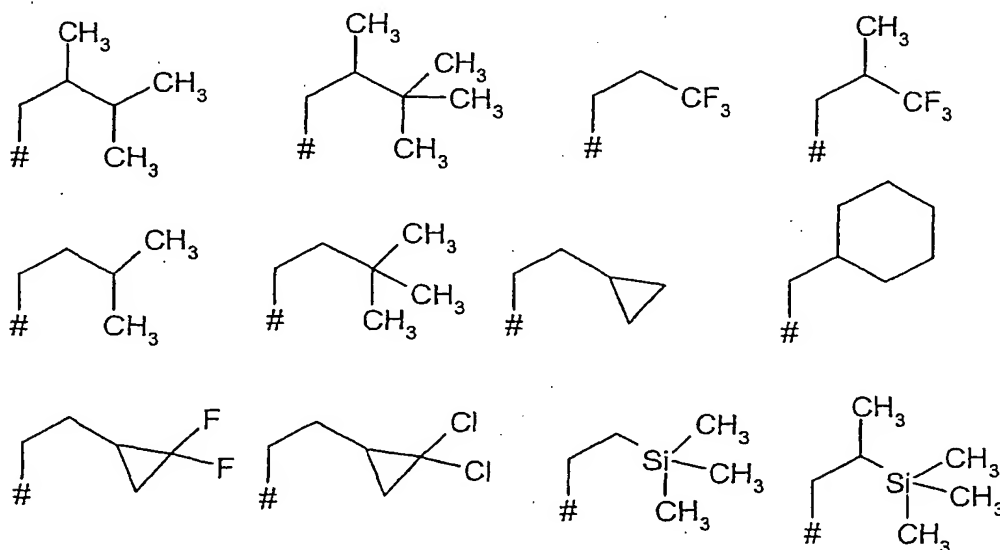
Die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

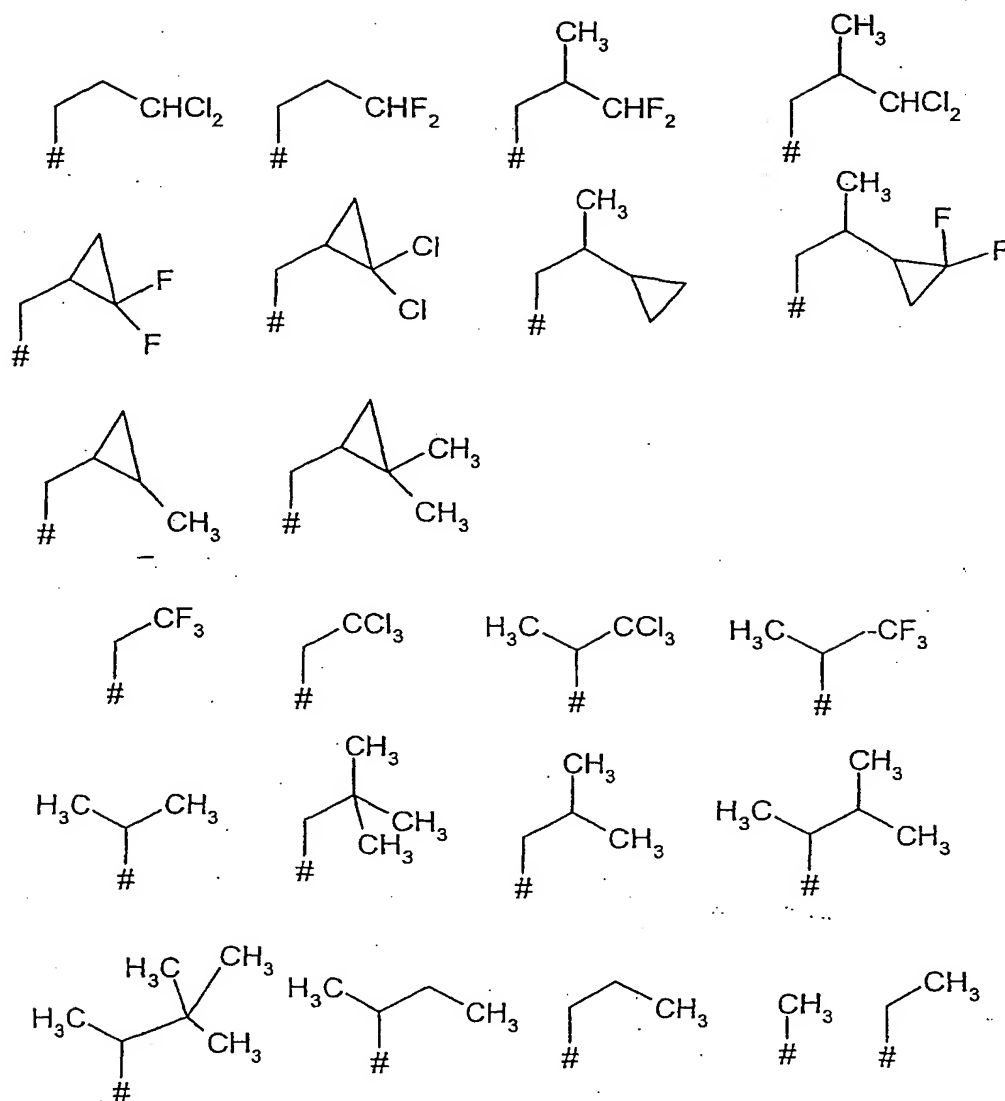
- 5 R<sup>1</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 10 R<sup>1</sup> für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 15 R<sup>1</sup> für Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 20 R<sup>1</sup> für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 25 R<sup>1</sup> für Cycloalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 30 R<sup>1</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann, durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,

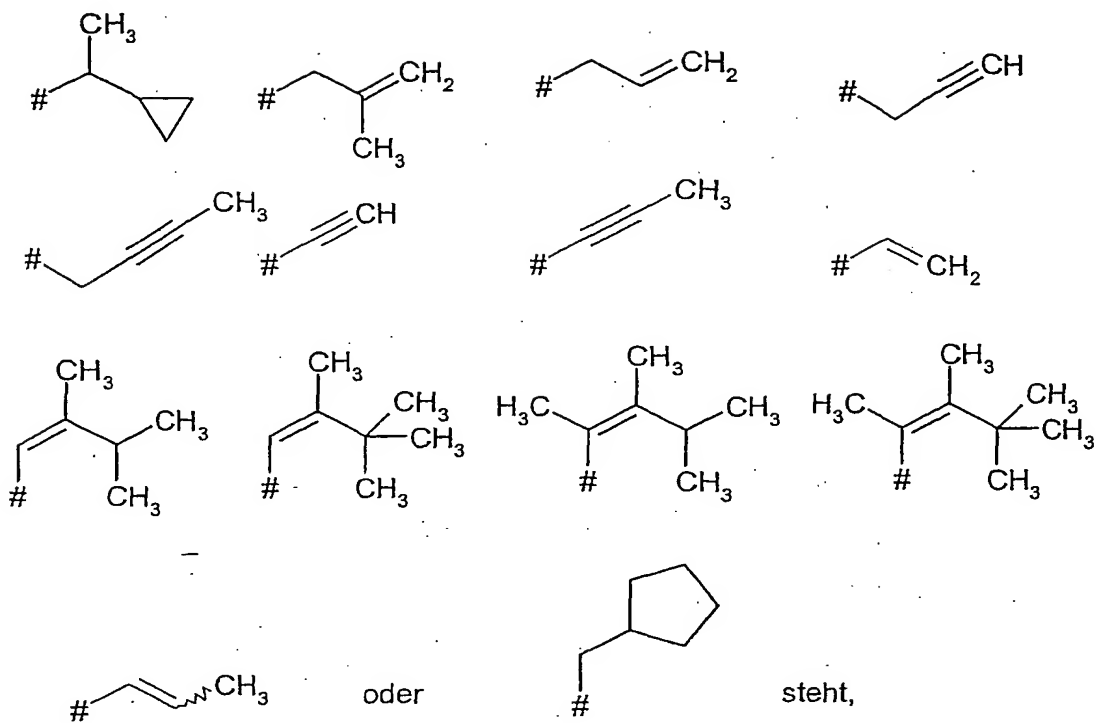
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R<sup>3</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro
- Alkyl, Alkoxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,
- Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,
- und
- X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Triazolopyrimidine der Formel (I), in denen

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel

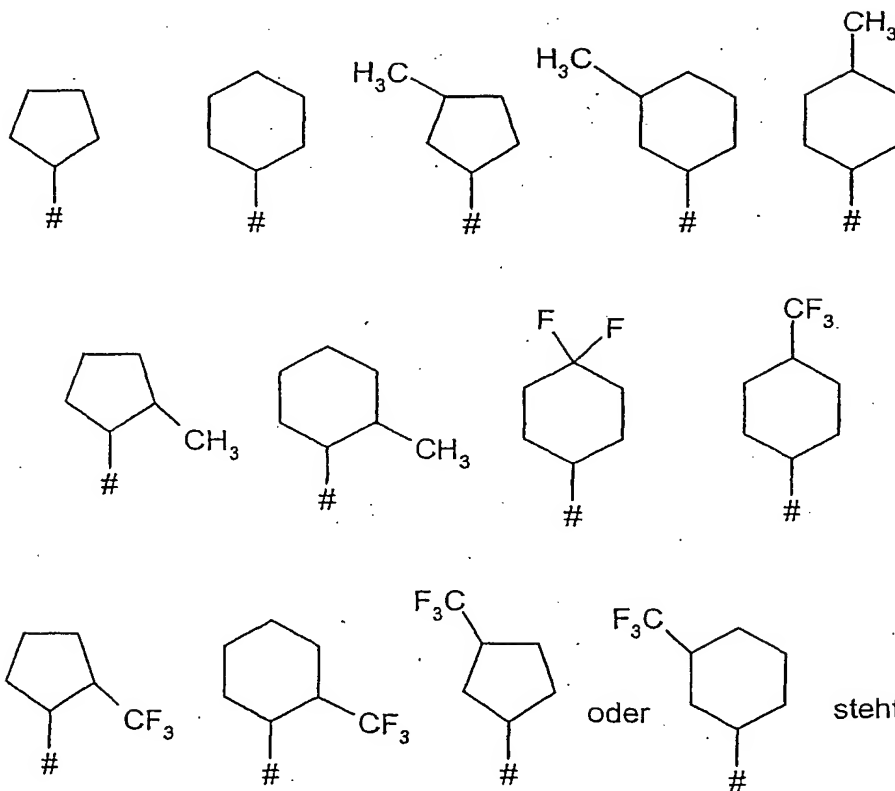






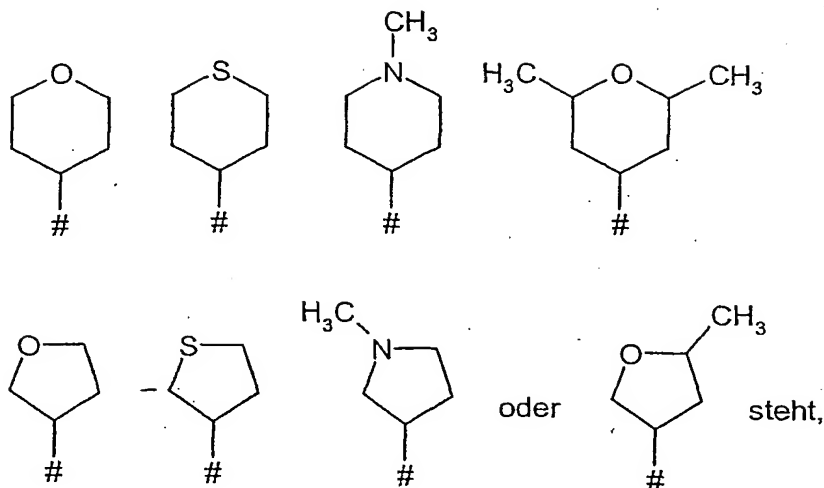
oder

$R^1$  für einen Rest der Formel





oder

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel

5 wobei # jeweils die Anknüpfungsstelle markiert,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,

10 R<sup>3</sup> für Pyridyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

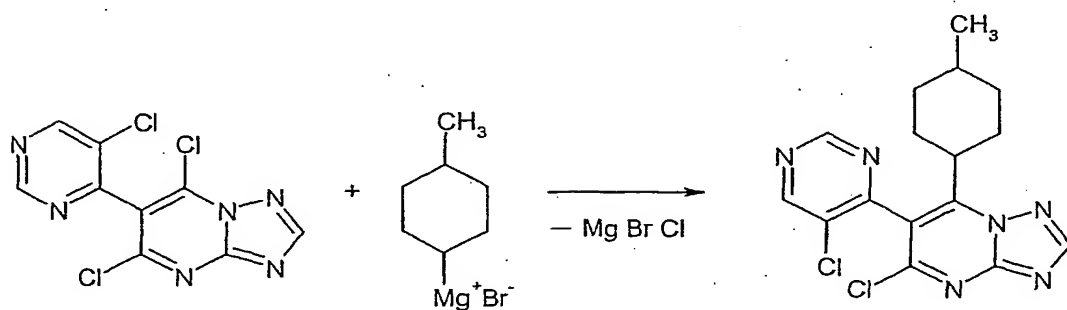
15 R<sup>3</sup> für Pyrimidyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

20 R<sup>3</sup> für Thienyl steht, das in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

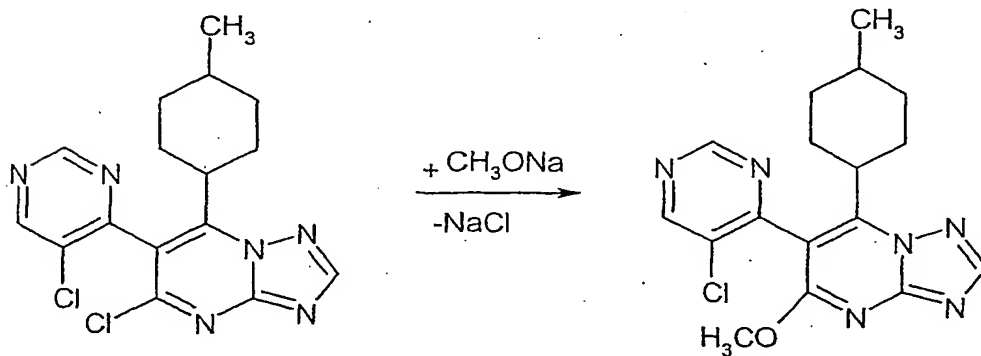
- R<sup>3</sup> für Thiazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoxyiminomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl und
- 5 X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.

Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können einzelne Definitionen entfallen.

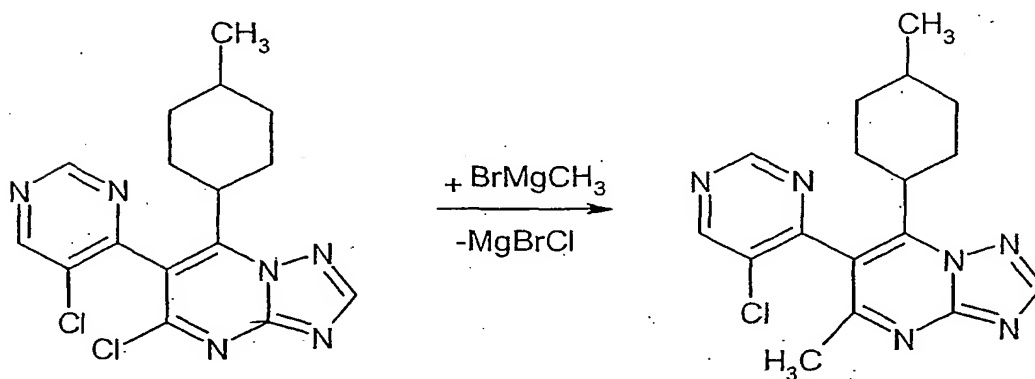
- Verwendet man 5,7-Dichlor-6-(5-chlorpyrimidin-4-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 4-Methylcyclohexyl-magnesiumbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.
- 10



- Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Natriummethylat als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante  $\alpha$  durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.
- 15



Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Methylmagnesium-bromid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach der Variante  $\beta$  durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Dihalogentriazolopyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben  $R^2$  und  $R^3$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt werden.  $X^1$  steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

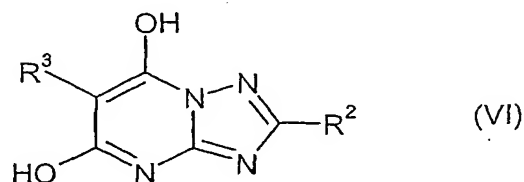
10

$Y^1$  steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Die Dihalogentriazolopyrimidine der Formel (II) sind neu. Auch diese Stoffe eignen sich zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Die Dihalogentriazolopyrimidine der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man

15 (b) Dihydroxy-triazolopyrimidine der Formel

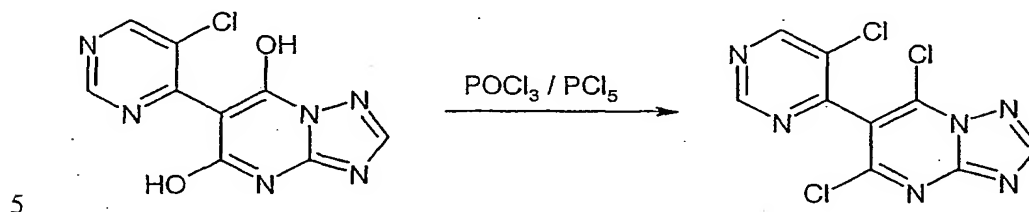


in welcher

$R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

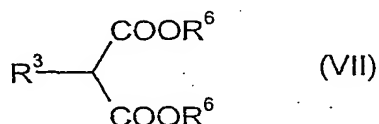
Verwendet man 6-(5-Chlorpyrimidin-4-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin-5,7-diol als Ausgangsstoff und Phosphoroxychlorid im Gemisch mit Phosphorpentachlorid als Halogenierungsmittel, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Dihydroxy-triazolopyrimidine sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bevorzugt genannt wurden.

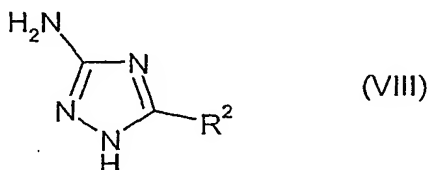
- 10 Auch die Dihydroxy-triazolopyrimidine der Formel (VI) sind bisher noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man

(c) Heterocyclymalonester der Formel



in welcher

- 15 R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und  
 R<sup>6</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,  
 mit Aminotriazolen der Formel

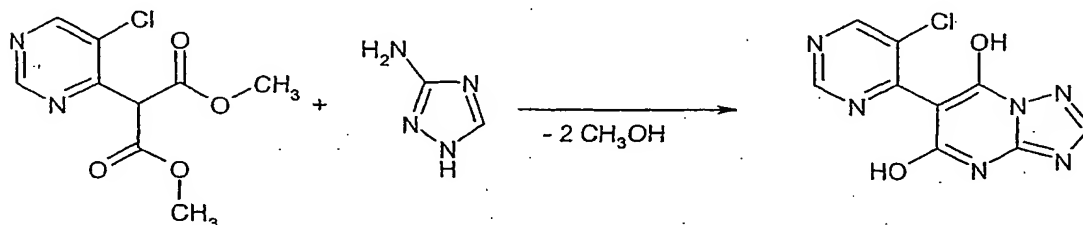


in welcher

- 20 R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

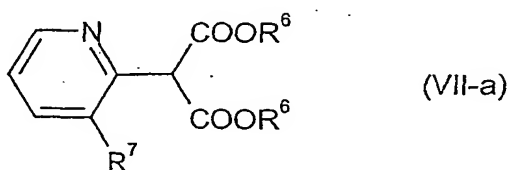
Verwendet man 2-(5-Chlorpyrimidin-4-yl)-malonsäuredimethylester und 3-Aminotriazol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Heterocyclmalonester sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel hat  $R^3$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.  $R^6$  steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Die Heterocyclmalonester der Formel (VII) sind teilweise bekannt (vgl. DE 38 20 538-A, WO 01-11 965 und WO 99-32 464).

Neu sind Pyridylmalonester der Formel

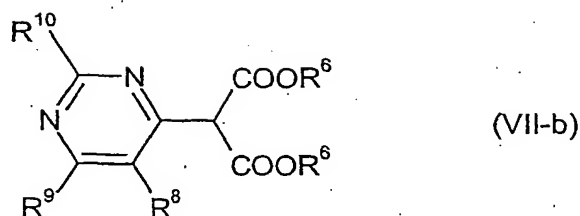


in welcher

$R^6$  die oben angegebene Bedeutung hat und

$R^7$  für Halogen oder Halogenalkyl steht.

Neu sind auch Pyrimidylmalonester der Formel



in welcher

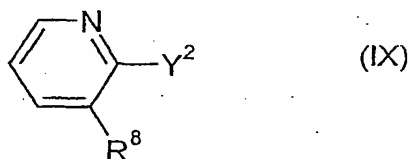
$R^6$  die oben angegebene Bedeutung hat,

$R^8$  für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

- 5  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy stehen.

Die Pyridylmalonester der Formel (VII-a) lassen sich herstellen, indem man

(d) Halogenpyridine der Formel

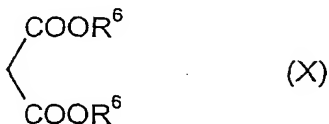


10 in welcher

$R^7$  die oben angegebene Bedeutung hat und

$Y^2$  für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

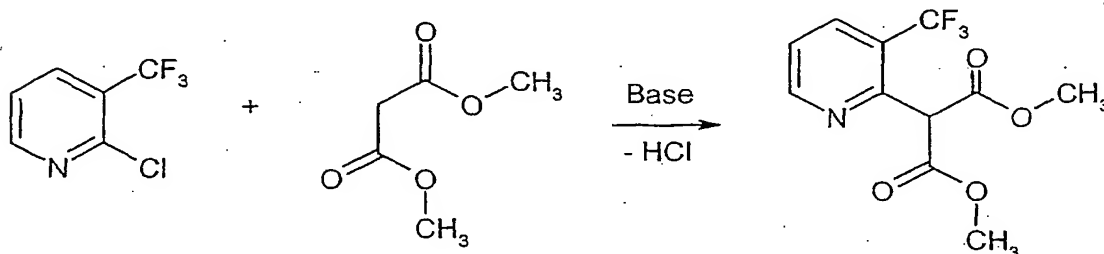


15 in welcher

$R^6$  die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

Verwendet man 2-Chlor-3-trifluormethylpyridin und Malonsäuredimethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



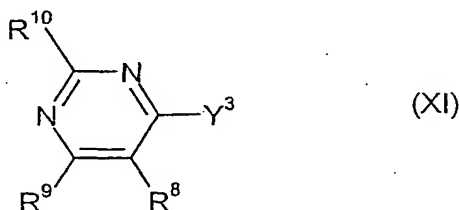
- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyridine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht  $\text{R}^7$  vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl.  $\text{Y}^2$  steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Halogenpyridine der Formel (IX) sind bekannte Syntheschemikalien.

- 10 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Malonsäureester der Formel (X) sind ebenfalls bekannte Syntheschemikalien.

Die Pyrimidylmalonester der Formel (VII-b) lassen sich herstellen, indem man

- (e) Halogenpyrimidine der Formel

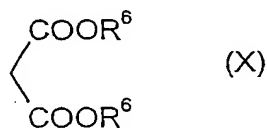


in welcher

- 15  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

$\text{Y}^3$  für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

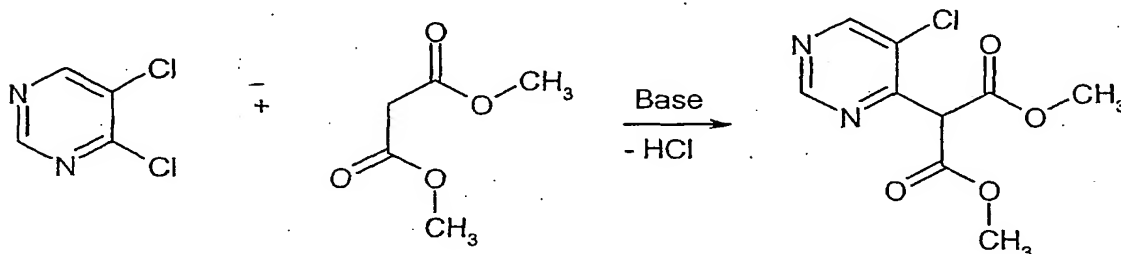


in welcher

R<sup>6</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

- 5 Verwendet man 4,5-Dichlorpyrimidin und Malonsäuredimethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R<sup>8</sup> vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl. R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> stehen auch bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy. Y<sup>3</sup> steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.
- 10

- Die Halogenpyrimidine der Formel (XI) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1955, 3478-3481).
- 15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Reaktionskomponenten benötigten Aminotriazole sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R<sup>2</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

- 20 Die Aminotriazole der Formel (VIII) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. DE-A 10 121 162).

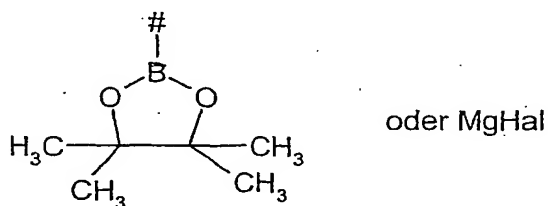
- Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (b) alle für den Ersatz von Hydroxygruppen durch Halogen üblichen Komponenten in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder deren Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der
- 25



Formel (II) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.

Die genannten Halogenierungsmittel sind bekannt.

- Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R<sup>1</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diesen Rest als genannt wurden. Me steht auch vorzugsweise für Lithium, Dihydroxyboranyl, einen Rest der Formel



- 10      worin

Hal      für Chlor oder Brom steht,

Die Metallverbindungen der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

- Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Triazolopyrimidine sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. X<sup>1</sup> steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

- Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R<sup>4</sup> vorzugsweise für Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Me<sup>1</sup> steht auch vorzugsweise für Natrium oder Kalium.

- In der Formel (IV) steht R<sup>4</sup> besonders bevorzugt für Cyano, Methoxy oder Methylthio. Me<sup>1</sup> steht auch besonders bevorzugt für Natrium oder Kalium.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\beta$ ) als Reaktionskomponenten benötigten Grignard-Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel steht  $R^5$  vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl.  $Hal^1$  steht sowohl bevorzugt als auch besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

Die Grignard-Verbindungen der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, zweckmäßigerweise unmittelbar vor ihrer Verwendung für die weitere Synthese.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen inerten, organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate, -hydrogencarbonate oder Phosphate, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Cäsiumcarbonat oder Silberphosphat.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Palladium-, Nickel-, Kupfer- oder Eisen-Salze bzw. -komplexe. Beispielfhaft genannt seien Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)cyanid, Eisen(III)acetat, Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium, Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid.

Vorzugsweise verwendbar sind auch Palladium- oder Nickel-Komplexe, die in der Reaktionsmischung erzeugt werden, indem man ein Palladium- oder ein Nickelsalz und eine Substanz, die als Komplex-Ligand fungiert, getrennt in das Reaktionsgemisch gibt. Als Beispiele für Ligandbildner seien genannt:

Triethylphosphan, Tri-tert.-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(di-tert.-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan, Natrium 3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen und Tris-(2,4-tert.-butylphenyl)-phosphit.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei  
10 Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 mol an Dihalogen-triazolo-pyrimidin der Formel (II) im Allgemeinen 1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol an einer Metallverbindung der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

15 Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\alpha$ ) kommen als Verdünnungsmittel alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydro-  
20 furan, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

25 Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\alpha$ ) können die Reaktionstemperaturen in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\alpha$ ) setzt man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder mit einem Überschuss  
30 an einer Verbindung der Formel (IV) um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\beta$ ) kommen als Verdünnungsmittel alle für Grignard-Reaktionen üblichen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\beta$ ) in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante  $\beta$ ) setzt man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder auch mit einem Überschuss an Grignard-Verbindung der Formel (V) um. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für derartige Halogenierungen üblichen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol. Als Verdünnungsmittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst, z.B. Phosphoroxychlorid oder ein Gemisch von Halogenierungsmitteln fungieren.

Die Temperaturen können auch bei der Durchführung des Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $120^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Durchführung des Verfahrens (b) setzt man Dihydroxy-triazolopyrimidin der Formel (VI) im Allgemeinen mit einem Überschuss an Halogenierungsmittel um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Tributylamin oder Pyridin. Im Überschuss eingesetztes Amin kann auch als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen  $20^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $50^{\circ}\text{C}$  und  $180^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Durchführung des Verfahrens (c) setzt man Heterocyclmalonester der Formel (VII) und Aminotriazol der Formel (VIII) im Allgemeinen in äquivalenten Mengen um. Es ist aber auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 5 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-  
10 Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylen-  
15 glykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder auch reines Wasser.

Als Kupfersalze kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils übliche Kupfersalze in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(I)bromid.

- 20 Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid,  
25 Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat und außerdem Ammoniumverbindungen wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan  
30 (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können auch bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man auf 1 Mol an Halogenpyridin der Formel (IX) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 8 Mol an Malonester der Formel (X) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol an Halogenpyrimidin der Formel (XI) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 8 Mol an Malonester der Formel (X) ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder

*Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

- Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
- Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
- Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
- 5 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
- Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- 10 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
- Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
- Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
- Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
- Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
- 15 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
- Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
- Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
- Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
- Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
- 20 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
- Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
- Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
- Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine sehr gute stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

5 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um  
10 Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten  
15 notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Sphaerotheca- und  
20 Podosphaera-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur  
25 Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und  
30 Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen



und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützba-  
ren oder nicht schützba- Pflanzen-  
sorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der  
Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter,  
Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und  
5 Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und  
generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und  
Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt  
direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den  
10 üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen,  
Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder  
mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen  
Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

15 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu  
verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können  
technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung  
oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder,  
Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die  
20 von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Mate-  
rialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt,  
die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der  
vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere  
und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungs-  
25 flüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien  
bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen  
genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere  
Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen  
30 Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

5 Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

10 Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen,  
15 Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln;  
20 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schauimerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder  
25 Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-

keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

**Fungizide:**

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat;

Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium;  
Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;

5 Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl;  
Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate;  
Buthiobate; Butylamin;

Calcium-polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid;  
Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil;  
10 Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil;  
Cyprofuram;

Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran;  
Diethofencarb; Difenconazole; Diflumentorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin;  
Dimiconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrrithione; Ditalimfos; Dithianon;  
15 Doline; Drazoxolon;

Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;

Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid;  
Fenitropan; Fenoxanil; Fenciclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam;  
Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole;  
20 Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium;  
Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Fumecycloz;

Guazatine;

Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol;

Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole;  
25 Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaldione;

Kasugamycin; Kresoxim-methyl;

Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Met-  
conazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin;  
Myclobutanil; Myclozolin;

- Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol;
- Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin;
- Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin;
- Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb;
- 5 Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin;
- Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;
- Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene;
- Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;
- Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen;
- 10 Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid;
- Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph;
- Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole;
- Uniconazole;
- Validamycin A; Vinclozolin;
- 15 Zineb; Ziram; Zoxamide;
- (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methyl-sulfonyl)amino]-butanamid;
- 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion;
- 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin;
- 20 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid;
- 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide;
- 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril;
- Actinovate;
- cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol;
- 25 Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat;

Monokaliumcarbonat;

N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid;

Natriumtetrathiocarbonat;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfer-  
5 naphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

**Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

15 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin,  
20 Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,  
25 Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer),  
30 Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofof, Dicotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

- 5 Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

- Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate,  
10 Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocyclothrinate, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-HCH, Gossypure, Grandlure, Granuloseviren,

- 15 Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

- 20 Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

- Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,  
25

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

- Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur,
- 5 Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
- Quinalphos,
- Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,
- S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen,
- 10 Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,
- Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Teme-phos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium,
- 15 Thuringiensin, Tolfenpyrad, Traloccythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
- Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,
- WL-108477, WL-40027,
- YI-5201, YI-5301, YI-5302,
- 20 XMC, Xyllylcarb,
- ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,
- die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbammat (Tsumacide Z),
- die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr.
- 25 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),
- sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.



Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zur Unterdrückung des Wachstums von Tumorzellen in Menschen und Säugetieren. Dies basiert auf einer Wechselwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Tubulin und Mikrotubuli und durch Förderung der Mikrotubuli-Polymerisation.

Zu diesem Zweck kann man eine wirksame Menge an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) oder pharmazeutisch verträglicher Salze davon verabreichen.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten  
5 Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in  
10 Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden,  
15 Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder  
20 gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

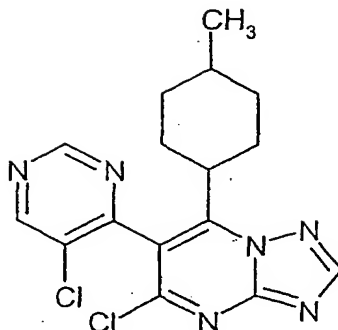
Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen)  
25 Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte,  
30 Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen

- bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als
- 5 Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen").
- 10 Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die
- 15 gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais),
- 20 StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen
- 25 Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).
- 30 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

## Herstellungsbeispiele

### Beispiel 1



### Zubereitung von Grignard-Lösung:

- 5 Zur Herstellung einer Grignard-Lösung wird eine Lösung von 5,0 g (28,235 mmol) 4-Methyl-cyclohexylbromid in 25 ml Diethylether unter Argonatmosphäre zu einem Gemisch aus 0,686 g (28,235 mmol) Magnesiumspäne und 15 ml Diethylether bei Raumtemperatur hinzuge tropft. Nach kurzzeitigem Erhitzen setzt die exotherme Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis sich die Magnesiumspäne vollständig gelöst haben. Man erhält auf diese Weise eine
- 10 0,7 molare Grignard-Lösung von 4-Methyl-cyclohexyl-magnesium-bromid in Diethylether, die in frisch hergestelltem Zustand für die weitere Synthese verwendet wird.

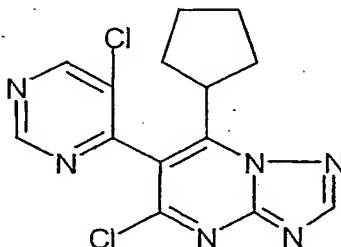
### Verfahren (a)

- Zu einer Lösung von 0,51 g (1,69 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 15 ml Tetrahydrofuran, 1,5 ml N-Methylpyrrolidon und 28 mg Eisen(III)acetonat
- 15 gibt man bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 2,9 ml der zuvor hergestellten 0,7-molaren Lösung von 4-Methyl-cyclohexyl-magnesium-bromid in Diethylether (Grignard-Lösung). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, fügt erneut 1 ml der Grignard-Lösung hinzu und rührt eine weitere Stunde. Danach versetzt man das Reaktionsgemisch mit 10 ml Essigsäureethylester und 1 ml 1 N wässriger Salzsäure und rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur.
- 20 Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird mit weiteren 10 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (3:1) über eine kurze Säule an Kieselgel filtriert.

Man erhält 77 mg (12 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-(4-methylcyclohexyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 3,27

### Beispiel 2



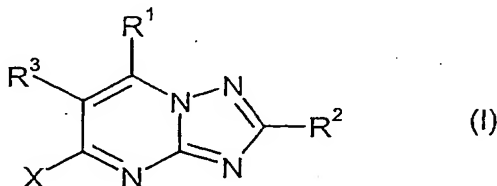
5

#### Verfahren (a)

Zu einer Lösung von 0,50 g (1,66 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 28 mg Eisen(III)acetonacetonat in 1,5 ml Tetrahydrofuran und 1,5 ml N-Methylpyrrolidon gibt man bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 1 ml einer  
 10 zuvor hergestellten 2-molaren Lösung von Cyclopentylmagnesium-bromid in Diethylether (Grignard-Lösung). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur und versetzt das Reaktionsgemisch dann mit 10 ml Essigsäureethylester und 1 ml 1 N wässriger Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3:1 über eine kurze Säule an  
 15 Kieselgel filtriert. Man erhält 73 mg (11,6 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-cyclopentyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

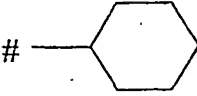
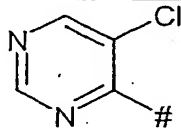
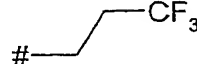
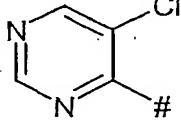
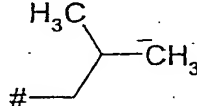
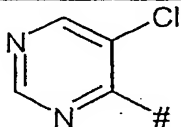
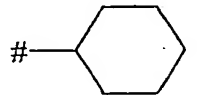
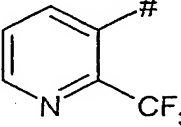
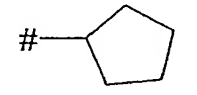
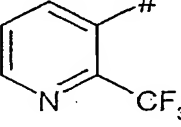
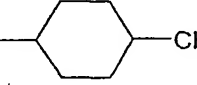
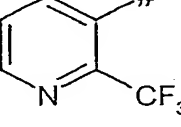
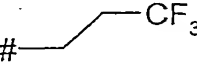
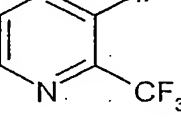
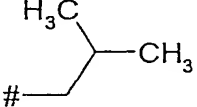
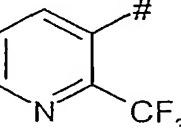
HPLC: LogP = 2,50

Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) erhalten.



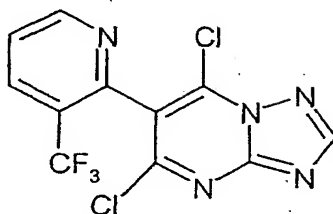
20

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp.(°C):
3	# 	H		Cl	2,79	
4	# 	H		Cl	2,21	
5	# 	H		Cl	2,26	
6	# 	H		Cl		
7	# 	H		Cl		
8	# 	H		Cl		
9	# 	H		Cl		
10	# 	H		Cl		

# steht für die Anknüpfungsstelle

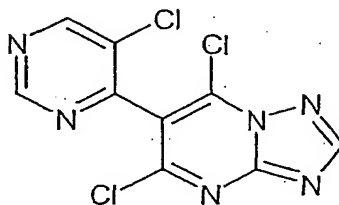
\*) die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 78/831 Annex V. A8 durch  
 5 HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure).

Herstellung von Vorprodukten der Formel (II)Beispiel 11

## Verfahren (b)

- 5 8 g (16 mMol) 6-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol werden mit 12 ml Phosphoroxychlorid verrührt. Es werden 2,7 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt, mit 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit
- 10 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Methyl-t-butylether (95:5) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 1,4 g (25,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-6-(3-trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 1,97

15 Beispiel 12

## Verfahren (b)

- 8 g (16 mMol) 6-(5-Chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol werden mit 25 ml Phosphoroxychlorid verrührt. Es werden 3,1 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben.
- 20 Die Mischung wird 3 Stunden bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1 - 5:1) an



Kieselgel chromatografiert. Man erhält 1,4 g (25,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 1,43

### Beispiel 13



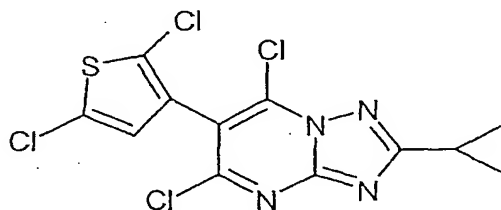
5

Ein Gemisch aus 2,0 g (10,74 mmol) 2-Thienyl-malonsäure und 1,33 g (10,74 mmol) 3-Amino-5-cyclo-propyl-1,2,4-triazol wird bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Minuten mit 41,13 g (286 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Danach wird 18 Stunden auf 90°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser gegeben, und die dabei entstehende Suspension wird 1 Stunde gerührt. Man saugt ab und wäscht mit 50 ml Wasser. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 suspendiert und kurz aufgekocht, dann abgekühlt, über eine kurze Kieselgelsäule abgesaugt und 8 mal mit je 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet und dann erneut filtriert. Der Filter-Rückstand wird mit wenig Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 1,73 g (50,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in Form eines beigefarbenen Feststoffes.

10

15

### Beispiel 14

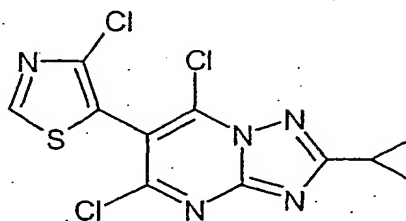


20

In eine Lösung von 6,0 g (19,28 mmol) 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 80 ml Essigsäure wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur ein Chlorgas-Strom eingeleitet. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2:1 an Kieselgel chromato-

graphiert. Der nach dem Einengen des Eluates erhaltene Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 verrührt, dann abgesaugt und getrocknet. Die zuvor angefallene Mutterlauge wird nach den Einengen unter vermindertem Druck erneut mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 2,7 g  
 5 (50,5 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(2,5-dichlor-thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

### Beispiel 15

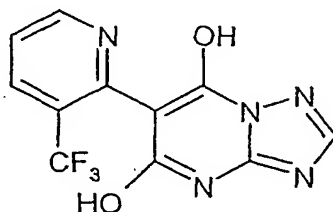


Eine Lösung von 17,0 g (54,89 mmol) 2-Cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol in 51,2 ml Phosphoroxychlorid wird unter Rühren bei Raumtemperatur  
 10 portionsweise mit 5,72 g (27,44 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 110°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Eiswasser gegeben. Man extrahiert mehrfach mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Der verbleibende Rückstand  
 15 wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3:1 an Kieselgel chromatographiert. Auf diese Weise erhält man 0,35 g (1,66 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 2,46

### Herstellung von Vorprodukten der Formel (VI)

#### 20 Beispiel 16

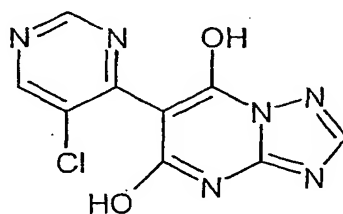


Verfahren (c)

5,5 g (19,84 mMol) 2-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-malonsäuredimethylester und 1,67 g (19,84 mMol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 5,2 ml Tributylamin 2 Stunden bei 180°C gerührt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abdekantiert und das erhaltene 6-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol (Ausbeute: etwa 8 g, 60% Reinheit) wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

HPLC: logP = -0,23

#### Beispiel 17



10

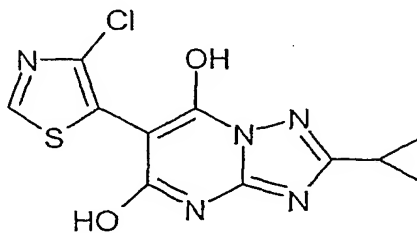
#### Verfahren (c)

10 g (40,9 mMol) 2-(5-Chlor-pyrimidin-4-yl)-malonsäuredimethylester und 3,44 g (40,9 mMol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 10,7 ml Tributylamin 2 Stunden bei 185°C gerührt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abdekantiert und das erhaltene 6-(5-Chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol (Ausbeute: etwa 15 g, 11 % Reinheit, etwa 15 % der Theorie) wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

15

HPLC: logP = -0,23

#### 20 Beispiel 18

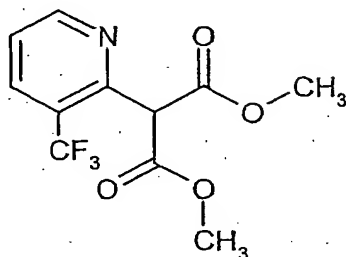


Ein Gemisch aus 8,5 g (34,05 mmol) 2-(4-Chlor-thiazol-5-yl)-malonsäuredimethylester, 4,23 g (34,05 mmol) 3-Amino-5-cyclopropyl-1,2,4-triazol und 8,92 ml Tri-n-butyl-amin wird 2 Stunden bei 185°C gerührt. Dabei wird das während der Umsetzung entstehende Methanol kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das sich abscheidende Tri-n-butyl-amin abdekantiert. Man erhält auf diese Weise 18 g eines Produktes, da gemäß HPLC zu 64 % aus 2-Cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol besteht.

HPLC: logP = 0,10

#### Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-a)

##### Beispiel 19



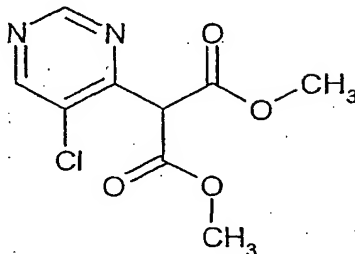
10

##### Verfahren (d)

9 g (207 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 300 ml Dioxan suspendiert. Hierzu tropft man bei 55-60°C 27,29 g (206,6 mMol) Malonsäuredimethylester und rührt weitere 30 Minuten bei gleicher Temperatur. Nach Zugabe von 8,18 g (82,63 mMol) Kupfer(I)chlorid erwärmt man auf 80°C und tropft dann 15 g (82,63 mMol) 2-Chlor-3-trifluormethylpyridin hinzu. Die Reaktionsmischung wird nun noch 14 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem anschließenden Abkühlen auf 15-20°C tropft man langsam konzentrierte Salzsäure zu bis die Mischung sauer reagiert. Nun gibt man 600 ml Wasser und 300 ml Dichlormethan hinzu und filtriert unlösliche Bestandteile ab. Von dem Filtrat wird die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigester (4:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 10,1 g (40 % der Theorie) an 2-[3-Trifluormethyl]-pyrimidin-2-yl)-malonsäuredimethylester.

20

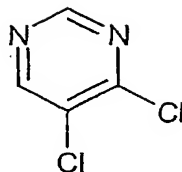
HPLC: logP = 2,05

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-b)Beispiel 20

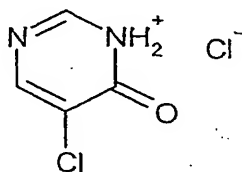
## Verfahren (e)

- 5 2,6 g (65,4 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Hierzu gibt man bei 0°C 6,9 g (52,4 mMol) Malonsäuredimethylester und rührt 0,5 Stunden bei gleicher Temperatur. Anschließend tropft man eine Lösung von 6,5 g (43,63 mMol) 4,5-Dichlorpyrimidin in 50 ml Tetrahydrofuran hinzu und rührt weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend tropft man langsam 150 ml 1N Salzsäure zu und extrahiert danach mit
- 10 100 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1:9) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 7 g (65,6 % der Theorie) an 2-(5-Chlor-4-pyrimidin-2-yl)-malonsäuredimethylester.

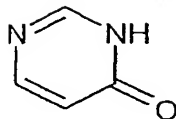
HPLC: logP = 1,33.

Herstellung von 4,5-DichlorpyrimidinBeispiel 21

- Zu einer Lösung von 112,5 g (673,7 mMol) 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid in  
 5 630 ml Phosphoroxychlorid gibt man 1,6 ml Dimethylamin und erhitzt 3 Stunden unter Rückfluss.  
 Danach wird das überschüssige Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach  
 dem Abkühlen gießt man den Rückstand auf 1,5 l Eiswasser, extrahiert mit 500 ml Dichlormethan,  
 trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man  
 erhält 72,3 g (66,3 % der Theorie) 4,5-Dichlorpyrimidin.
- 10 HPLC: logP = 1,35

Herstellung von 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chloridBeispiel 22

- Zu einer Lösung von 77 g (0,8 Mol) 4(3H)-Pyrimidinon in 770 ml Eisessig gibt man 6,5 g (40  
 15 mMol) Eisen-III-chlorid und leitet innerhalb von 2 Stunden bei 40-45°C 113,6 g (1,6 Mol) Chlor  
 ein. Die Reaktionsmischung wird auf 15°C abgekühlt, das entstandene Festprodukt abgesaugt und  
 mit Ether gewaschen. Man erhält 112,5 g (84 % der Theorie) 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-  
 1-ium chlorid.

Herstellung von 4(3H)-PyrimidinonBeispiel 23

- 5 Eine Mischung von 103 g (0,804 Mol) 6-Mercapto-4(1H)-pyrimidinon (JP 50053381, Chem. Abstr. CAN 84:17404) und 141,5 g (1,2 Mol) Raney Nickel in 1,2 l Ethanol wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 67,2 g (87 % der Theorie) 4(3H)-Pyrimidinon.

VerwendungsbeispieleBeispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton

5 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.
- 15 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 85 %.



Beispiel B

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

- Lösungsmittel :            24,5 Gewichtsteile Aceton  
                              24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
5    Emulgator :            1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10    Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

- 15    Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

- 20    In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % und mehr.

Beispiel C

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel : 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

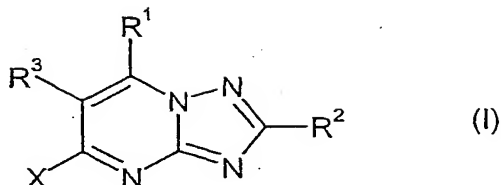
- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

- 15 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2 und 3 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 100 %.

Patentansprüche

## 1. Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

- 5         $R^1$     für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl steht,
- 10         $R^2$     für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- $R^3$     für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und
- X     für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht.

## 15    2. Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

- $R^1$     für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein
- 20        kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- $R^1$     für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlen-
- 25

stoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

5 R<sup>1</sup> für Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

10 R<sup>1</sup> für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

15 R<sup>1</sup> für Cycloalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

20 R<sup>1</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann, durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,

25 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R<sup>3</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro

30 Alkyl, Alkoxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,

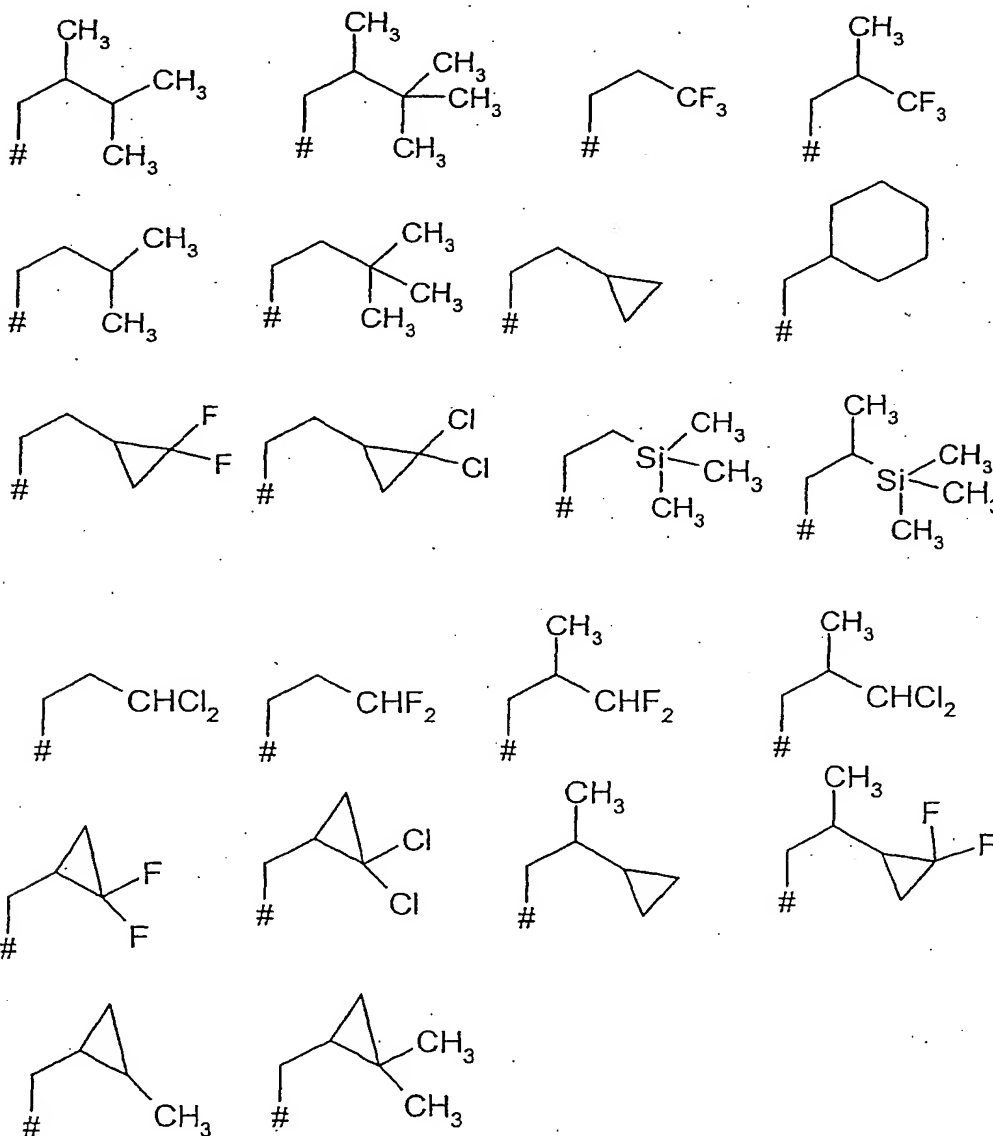
Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,

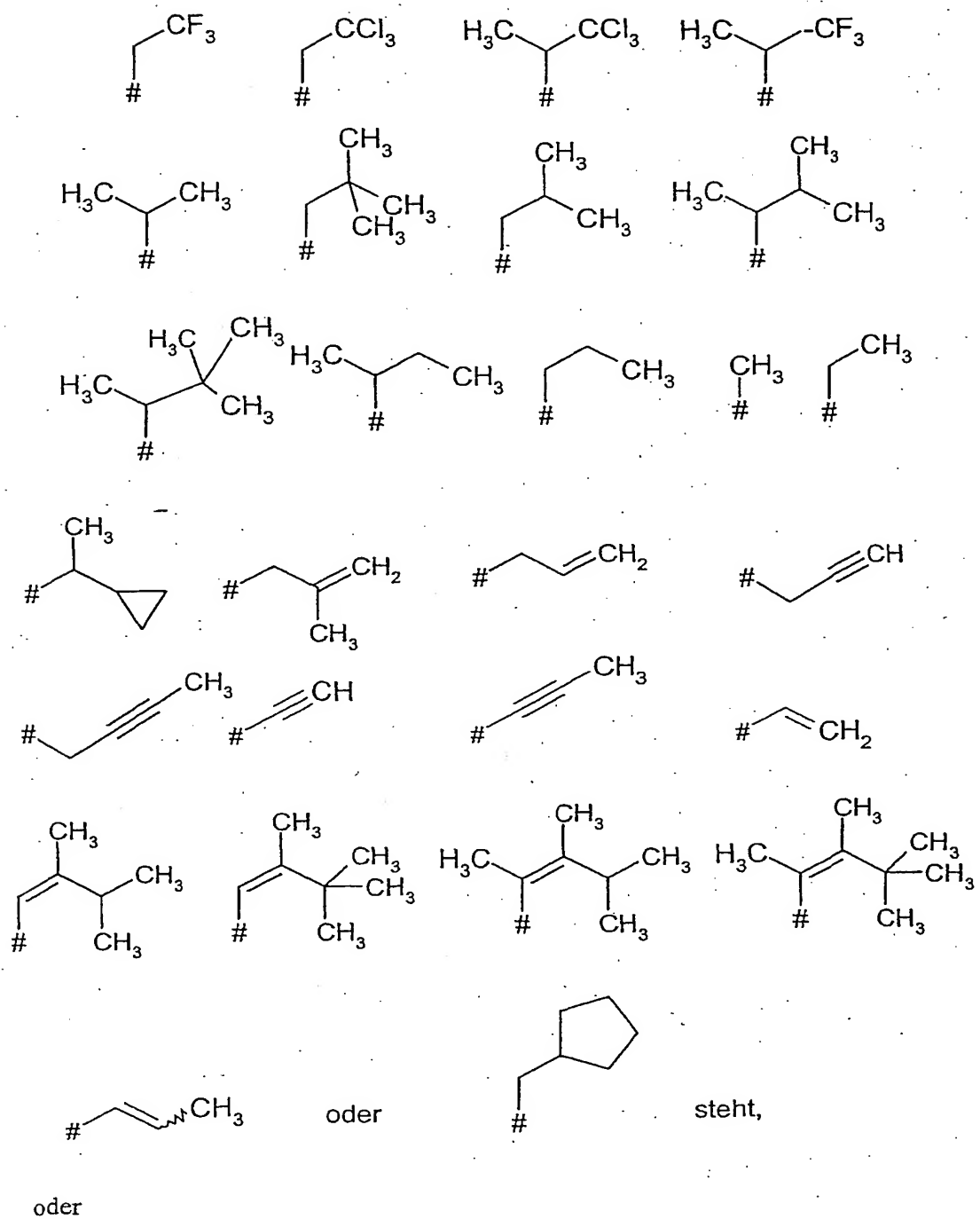
und

X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

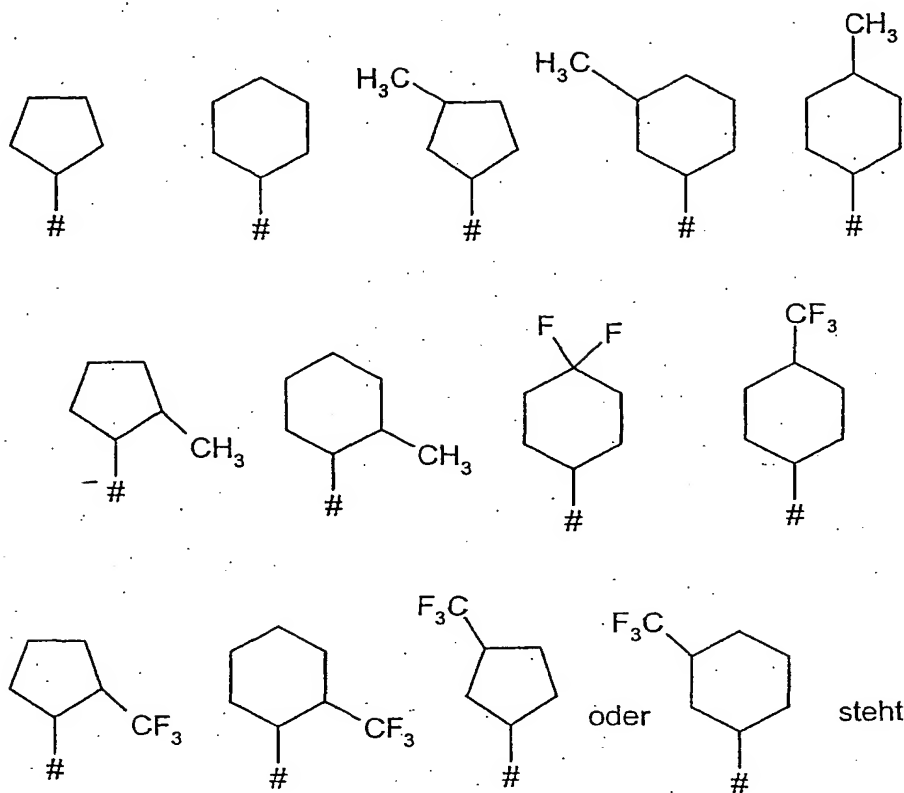
3. Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, in denen

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel





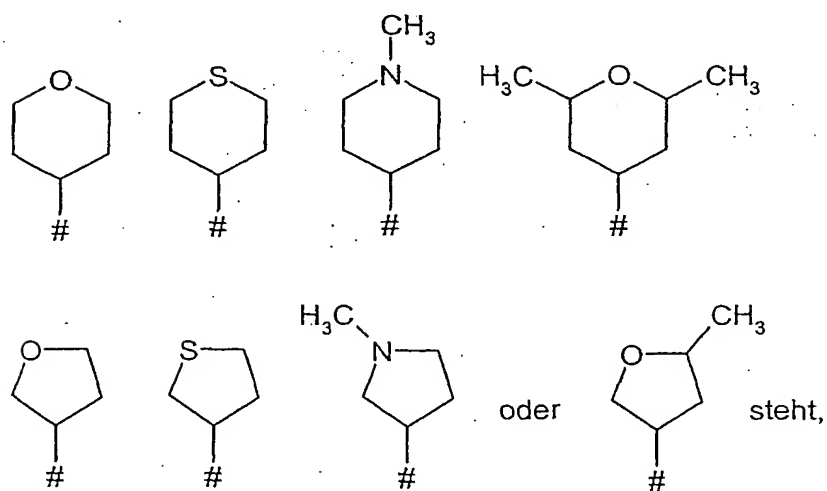
R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel



5

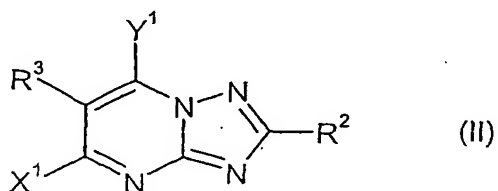
oder

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel



wobei # jeweils die Anknüpfungsstelle markiert,

- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,
- 5 R<sup>3</sup> für Pyridyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 10 R<sup>3</sup> für Pyrimidyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 15 R<sup>3</sup> für Thienyl steht, das in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 20 R<sup>3</sup> für Thiazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl und
- 25 X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.
4. Verfahren zur Herstellung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) Dihalogenotriazolopyrimidine der Formel





in welcher

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

$X^1$  für Halogen steht und

$Y^1$  für Halogen steht,

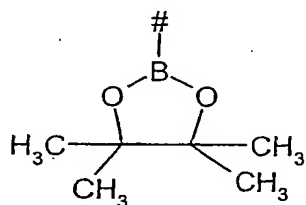
5 mit Metallverbindungen der Formel (III),



in welcher

$R^1$  die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebene Bedeutung hat und

Me für Lithium, Dihydroxyboranyl oder einen Rest der Formel



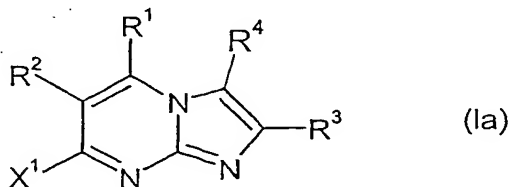
oder MgHal

10

steht, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart  
eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und  
15 gegebenenfalls die so erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel (Ia)

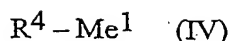


in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $X^1$  die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

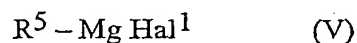
5  $R^4$  für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

$Me^1$  für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

10 β) mit Grignard-Verbindungen der Formel



in welcher

$R^5$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

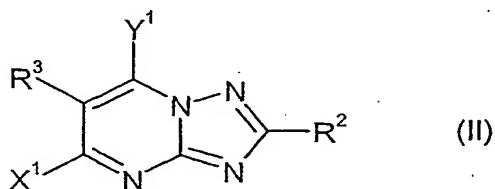
$Hal^1$  für Chlor oder Brom steht,

15 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Triazolopyrimidin der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
6. Verwendung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der  
20 Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.
7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß

einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

9. Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



5 in welcher

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

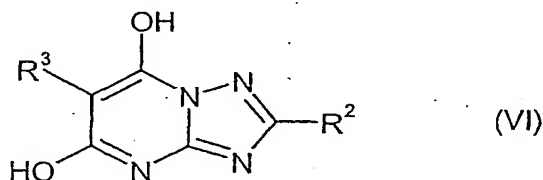
R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

X<sup>1</sup> für Halogen steht und

10 Y<sup>1</sup> für Halogen steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Dihalogen-triazolopyrimidinen der Formel (II) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man

(b) Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel

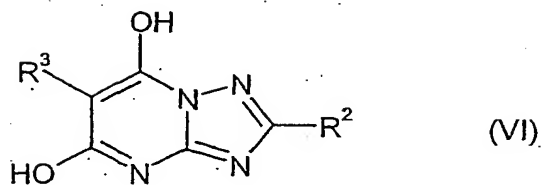


15 in welcher

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die im Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

11. Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel



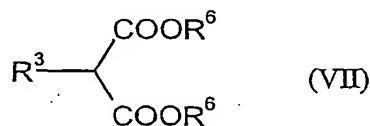
in welcher

$R^2$  für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

5  $R^3$  für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht.

12. Verfahren zur Herstellung von Dihydroxy-triazolo-pyrimidinen der Formel (VI) gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

(c) Heterocyclymalonester der Formel

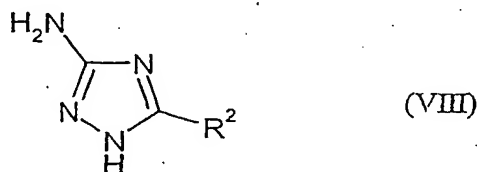


10 in welcher

$R^3$  die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat und

$R^6$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

mit Aminotriazolen der Formel

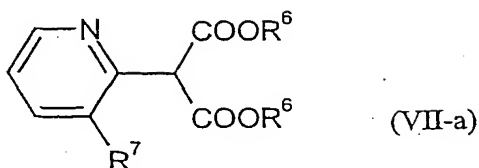


15 in welcher

$R^2$  die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

## 13. Pyridylmalonester der Formel



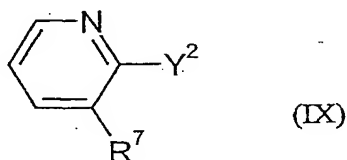
in welcher

$R^6$  die Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

5  $R^7$  für Halogen oder Halogenalkyl steht.

## 14. Verfahren zur Herstellung von Pyridylmalonestern der Formel (VII-a) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man

(d) Halogenpyridine der Formel

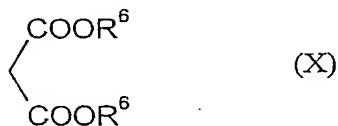


10 in welcher

$R^7$  die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat und

$Y^2$  für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

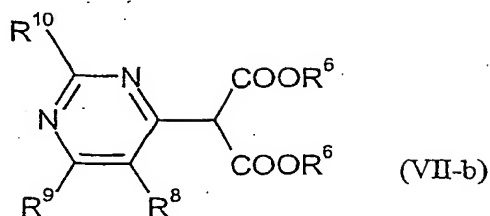


15 in welcher

$R^6$  die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

## 15. Pyrimidylmalonester der Formel



in welcher

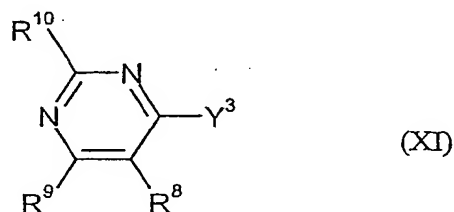
R<sup>6</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

5 R<sup>8</sup> für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy stehen.

16. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidylmalonestern der Formel (VII-b) gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man

10 (e) Halogenpyrimidine der Formel

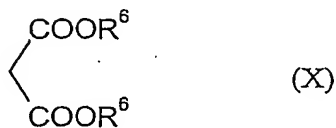


in welcher

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> die im Anspruch 15 angegebenen Bedeutungen haben und

Y<sup>3</sup> für Halogen steht,

15 mit Malonestern der Formel



in welcher

R<sup>6</sup> die im Anspruch 15 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**